

УДК: 544.473

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СТРУКТУРЫ НОСИТЕЛЯ НА АКТИВНОСТЬ Cr-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ В РЕАКЦИИ ДЕГИДРИРОВАНИЯ ПРОПАНА С УЧАСТИЕМ CO₂

© 2024 г. М. А. Тедеева^{a, b, *}, М. Ю. Машкин^{a, b}, Е. М. Куприкова^a, П. В. Прибытков^{a, b}, К. Б. Калмыков^a, А. В. Леонов^a, Н. А. Давшан^b, С. Ф. Дунаев^a, А. Л. Кустов^{a, b, **}

^aМосковский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Химический факультет, 119991 Москва, Россия

^bИнститут органической химии имени Н. Д. Зелинского РАН, 119991 Москва, Россия

*e-mail: maritedeeva@mail.ru

**e-mail: kyst@list.ru

Поступила в редакцию 27.11.2023 г.

После доработки 27.12.2023 г.

Принята к публикации 29.12.2023 г.

Синтезирована и исследована серия хромоксидных катализаторов нанесенных на SiO₂ с содержанием хрома 5 мас. %. Силикагель синтезировали по методике с использованием бромиды цетилтриметиламмония в качестве темплата и углеводородов, способных к солюбилизации в мицеллах СТМАВг, а именно гексана, циклогексана и толуола в качестве “расширителей”. Полученная серия носителей и катализаторов охарактеризована рядом физико-химических методов анализа: низкотемпературная адсорбция N₂, РФА, СЭМ–РСМА, УФ-вид-спектроскопии диффузного отражения. Показано, что наиболее высокой каталитической активностью в реакции дегидрирования пропана в присутствии CO₂ обладает образец на поверхности которого сосуществуют Cr(III) и Cr(VI) – 5Cr/SiO₂_hexane, при температуре 750°C конверсия пропана составила 59.8%, селективность по пропилену 56.2%.

Ключевые слова: хромоксидные катализаторы, силикагель, дегидрирование пропана в присутствии CO₂, получение пропилена, диоксид углерода, утилизация диоксида углерода, УФ-ВИД-спектроскопия диффузного отражения, РФА, СЭМ, ТГА

DOI: 10.31857/S0044453724100065, EDN: NMGAWЕ

ВВЕДЕНИЕ

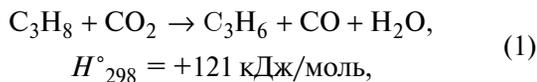
Техногенные выбросы углекислого газа значительно возросли за последние десятилетия, в связи с чем вопросы его утилизации вызывают озабоченность мирового сообщества [1]. Основные направления утилизации CO₂ связаны с использованием его как растворителя, хладагента, либо вовлечение его в химические превращения, в том числе при производстве синтез-газа, метанола и диметилового эфира, мочевины, диметилкарбоната и т.д. [2–9].

Сегодня одной из приоритетных задач исследований является поиск различных источников сырья и новых способов получения ценных химических соединений, одним из таких соединений является пропилен [10]. Он является исходным соединением для получения ряда ценных мономеров и полимеров, таких как: полипропилен, акролеин, акриловая кислота и других, а также пропилен

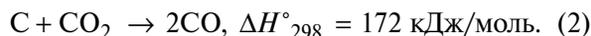
используют в производстве пластмасс, растворителей, компонентов моторных топлив и других [11].

Одним из перспективных методов получения пропилена является дегидрирование пропана в присутствии окислителей [12]. Наиболее распространенным окислителем для реакции дегидрирования пропана является кислород [13]. Этот процесс является экзотермическим, что позволяет проводить процесс при более низких температурах, однако использование кислорода может спровоцировать протекание более глубокого окисления и за счет этого снизить селективность процесса по пропилену [14]. Избежать этого можно заменой кислорода на мягкий окислитель, в том числе CO₂, что помимо прочего является дополнительным способом его утилизации за счет вовлечения в химическую реакцию.

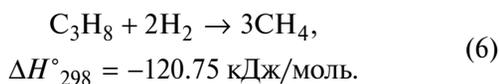
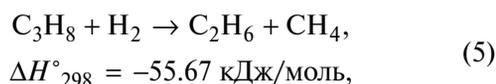
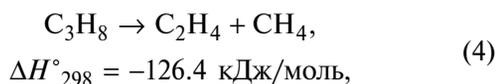
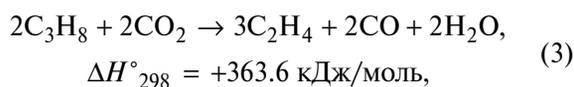
Окислительное дегидрирование пропана в присутствии CO₂ протекает по реакции:



CO₂ также способствует стабилизации катализатора, удаляя кокс посредством обратной реакции Будуара:



Следует отметить, что в зависимости от типа применяемого катализатора, побочные реакции, такие как реакции крекинга пропана и реакции гидрогенолиза, становятся доминирующими при высоких температурах, когда термодинамика благоприятствует протеканию реакции, способствуя снижению селективности по пропилену:



Процесс окислительного дегидрирования пропана в присутствии диоксида углерода проводят на катализаторах, содержащих различные металлы, такие как Cr [15, 16], Fe [17, 18], Cu [19], Ga [2, 20], Co, Ni и другие [21]. Активность катализатора в реакции дегидрирования пропана в значительной степени зависит от природы носителя [21]. Присутствие CO₂ не оказывает благоприятный эффект на активность катализаторов на основе Al₂O₃ и ZrO₂, но оказывает стимулирующее действие на катализаторы, нанесенные на SiO₂ [22]. Высокую активность в реакции дегидрирования пропана в присутствии CO₂ показывают нанесенные хромоксидные катализаторы [23]. Их высокая каталитическая активность обусловлена высокой дисперсностью частиц CrO_x, которая может быть получена на носителе с высокой площадью поверхности [24]. Поэтому интерес представляет изучение влияния текстурных характеристик носителя на активность хромоксидных катализаторов.

В данной работе синтезировали диоксид кремния с использованием цетилтриметиламмония бромида в качестве темплата и молекул углеводородов в качестве расширителей пор [25]. Эффект расширения пор основан на том, что мицеллы

катионных поверхностно-активных систем способны сольбилизовать углеводороды. Каталитические системы получили путем введения хрома в матрицу полученных носителей методом пропитки по влагоемкости. Полученные носители и катализаторы на их основе исследовали физико-химическими методами анализа, а их каталитическую активность исследовали в реакции дегидрирования пропана в присутствии CO₂.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез носителей

Методика синтеза носителя силикагеля с разными текстурными характеристиками основана на данных работы [25]. Пористые силикагели были синтезированы мицелло-темплатным методом. В смешанном растворителе этанол-вода растворяли цетилтриметиламмония бромид CH₃(CH₂)₁₅N(CH₃)₃Br (СТМАВr). Добавляли углеводород и NH₃ при постоянном перемешивании и при температуре 60°C, далее через 30 мин добавляли Si(OEt)₄. После введения в смесь Si(OEt)₄ раствор оставляли на 18 часов при постоянном перемешивании. Полученные суспензии синтезированных частиц сушили в течение 18 ч при 60°C. Высушенные частицы прокаливали при 550°C в течение 4 ч для удаления остатков СТМАВr и гидрофобизаторов. В качестве гидрофобного агента использовали толуол (образец обозначен SiO₂-toluene), гексан (SiO₂-hexane) и циклогексан (SiO₂-cyclohexane). Также был получен образец без гидрофобного агента (SiO₂-СТМАВr). Соотношение веществ были следующие: СТМАВr: NH₃: Si(OEt)₄: H₂O=5:1:10. Соотношение количества гидрофобного агента к количеству СТМАВr составляло 2:1 (мас./мас.).

Каталитические системы синтезировали методом пропитки по влагоемкости [23, 26] оксидно-носителя из водного раствора нонагидрата нитрата хрома (III) (99%, Acros) соответствующей концентрации. Изначально для приготовления нанесенных каталитических систем формировали фракцию 0.25–0.5 мм носителя путем измельчения и просеивания на ситах. После этого носители сушили в сушильном шкафу при 100°C на воздухе в течение 6 ч. Образцы пропитывали по влагоемкости водным раствором нитрата хрома (III) из расчета на получение катализатора, содержащего 5 мас. % Cr₂O₃. Образцы сушили в сушильном шкафу при температуре 100°C в течение 2 ч, далее катализатор прокаливали в кварцевом реакторе при температуре 600°C в токе воздуха в течение 4 ч.

Методы исследования

Для определения текстурных характеристик катализаторов использовали изотермы адсорбции

азота, которые были измерены при 77 К. Удельную поверхность рассчитывали по методу БЭТ. Распределение объема пор по размерам рассчитано по десорбционной ветви изотермы методом ВЖН при стандартной толщине пленки адсорбата для мезопор и методом DFT для микропор. Перед измерением изотермы образцы откачивали при 350°C и давлении 10^{-5} мм Нг (0.00133 Па) в течение 4 ч.

Для определения кристаллического состава использовали метод рентгенофазового анализа. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре ДРОН-3 с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Сканирование проводили в диапазоне углов $2\theta = 10\text{--}80^\circ$ с шагом 0.1° .

Для определения валентных состояний хрома на поверхности носителя использовали УФ-ВИД-спектроскопию диффузного отражения на спектрофотометре Shimadzu UV-3600 Plus с интегрирующей сферой ISR-603. В качестве образца сравнения и разбавителя использовали BaSO_4 ("х.ч."). Спектры регистрировали при комнатной температуре (25°C) в диапазоне длин волн 200–800 нм. Для обработки полученных спектров использовали программу UVPProbe.

Исследование образцов методом сканирующей электронной микроскопии проводили на микроскопе LEO EVO 50 XVP (Karl Zeiss, Германия) с энергодисперсионным детектором INCA-Energy 450 (Oxford Instruments, Англия).

Дегидрирование пропана в пропилен в присутствии CO_2 проводили в проточной каталитической установке со стальным реактором с внутренним диаметром 4 мм, при атмосферном давлении и в температурном интервале 550–750°C. Навеска катализатора составляла 0.5 г. Смесь пропана и углекислого газа подавалась в объемном соотношении 1:2, с общим потоком реакционной смеси 30 мл/мин. Анализ продуктов реакции проводили на газовом хроматографе Хроматэк-Кристалл 5000 с детекторами по теплопроводности и колонками М ss316 3 м × 2 мм, Hayesep Q 80/100 меш и молекулярными ситами СаА. Содержание продуктов рассчитывали методом абсолютной калибровки.

Конверсию пропана (X), выход пропилена (Y) и селективность по продуктам (S_i) рассчитывали по следующим формулам:

$$X = \frac{P_{\text{исх}} - P_{\text{кон}}}{P_{\text{исх}}} \times 100\%,$$

$$S_i = \frac{P_i}{P_{\text{исх}} - P_{\text{кон}}} \times 100\%,$$

$$Y = \frac{SC}{100},$$

где $P_{\text{исх}}$ — исходное количество вещества, $P_{\text{кон}}$ — количество непревращенного вещества, P_i — количество продукта.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Текстурные характеристики носителей определяли методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота. Результаты представлены в табл. 1, изотермы адсорбции-десорбции и распределения пор по размерам представлены на рис. 1.

Все носители имеют большую, близкую по величине удельную площадь поверхности порядка $900 \text{ м}^2\text{г}^{-1}$, но отличаются по распределению пор по размерам. Носитель без расширителя, приготовленный по методике аналогичной методике синтеза материалов семейства МСМ-41, содержит как мезопоры, так и значительный объем микропор (порядка 80% от общего объема мезопор). В образцах, синтезированных с использованием расширителей содержатся только мезопоры. Во всех образцах силикагелей, кроме SiO_2 _cyclohexane, представлены также и макропоры, однако их доля от общего объема не столь значительна.

Изотермы адсорбции-десорбции азота также заметно отличаются друг от друга. Для образца, полученного с использованием толуола, наблюдается выраженный гистерезис, что свидетельствует о его мезопористости. Для остальных образцов гистерезис на изотермах не наблюдается. Распределение пор по размерам также неодинаковы, образец, полученный с использованием толуола в качестве расширителя пор, демонстрирует максимум распределения при больших значениях диаметров — порядка 4 нм, в то время как остальные образцы имеют максимумы распределения пор по диаметрам в области порядка 2–3 нм. Образец, полученный без расширителя, и образец, полученный с циклогексаном в качестве расширителя, демонстрируют, помимо узких мезопор, еще и микропоры с максимумом при ~1 нм, что может быть объяснено тем, что помимо мицелл поверхностно-активного вещества, в растворе всегда присутствует в равновесии и его молекулярная форма в концентрации на уровне критической концентрации мицеллообразования (для СТМАВг ~1 мМ [27]).

Помимо этого, логично предположить, что неидеальная мономодальность распределений может быть связана также с тем, что образуется равновесное распределение ПАВ в мицеллах с различным количеством молекул, в том числе и мицеллы малого размера.

Для исследования однородности нанесения хрома на поверхности носителя и количественного определения хрома в образцах использовали сканирующую электронную микроскопию и рентгеноспектральный микроанализ. Результаты РСМА

Таблица 1. Текстуальные характеристики носителей

Образец	$S_{\text{ВЕТ}}, \text{ м}^2\text{г}^{-1}$	$V_{\text{tot}}, \text{ м}^2\text{г}^{-1}$	$V_{\text{meso}}, \text{ м}^2\text{г}^{-1}$	$V_{\text{micro}}, \text{ м}^2\text{г}^{-1}$	$V_{\text{macro}}, \text{ м}^2\text{г}^{-1}$	$D, \text{ нм}$
SiO ₂ _CTMABr	869	0.43	0.23	0.18	0.02	0.9–2/2–4
SiO ₂ _cyclohexane	898	0.64	0.64	—	—	2.15/2–10
SiO ₂ _hexane	890	0.70	0.63	—	0.07	2–10
SiO ₂ _toluene	887	1.06	0.98	—	0.08	2–15

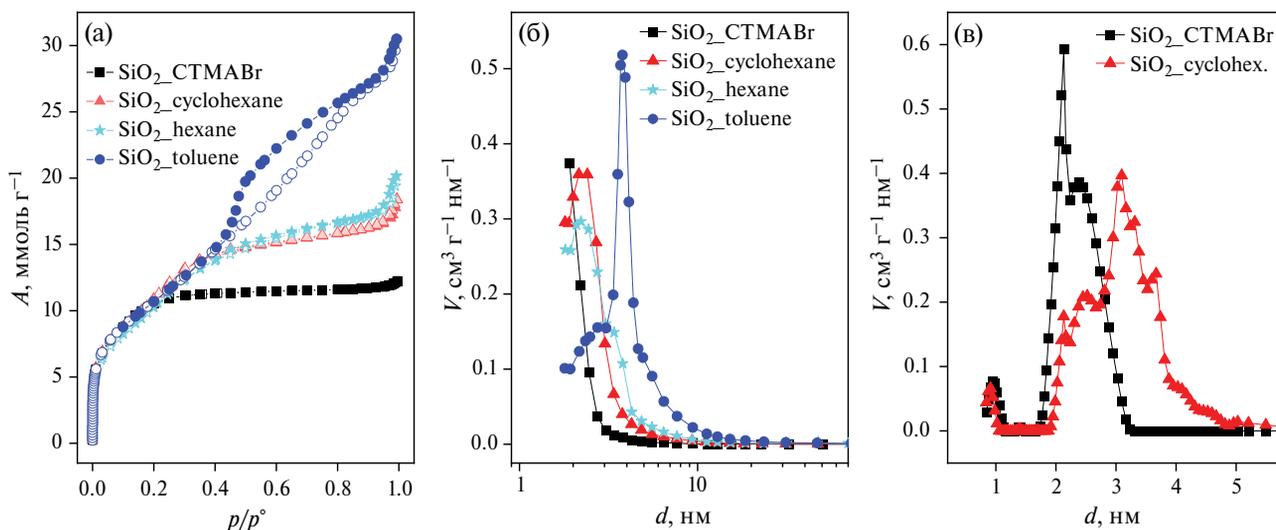


Рис. 1. Изотермы адсорбции (а) для носителей и распределения пор по объему на основе метода ВЖН (б) и DFT (в); p/p° – относительное давление, d – диаметр пор, A – адсорбция.

Таблица 2. Результаты РСМА (мас. %) для каталитических систем

Образец	Cr	Si	O
5Cr/SiO ₂ _CTMABr	89	432	479
5Cr/SiO ₂ _cyclohexane	98	399	504
5Cr/SiO ₂ _hexane	93	406	501
5Cr/SiO ₂ _toluene	94	409	497

для катализаторов представлены в табл. 2. Результаты СЭМ приведены на рис. 2–5.

Можно заметить, что для всех изученных образцов наблюдается равномерное распределение хрома на поверхности катализатора. При этом для всех образцов найденное поверхностное содержание атомов хрома почти в два раза превосходит заданное при синтезе. Обогащение поверхности хромом может быть связано с рядом факторов, но в данном случае причина такого явления не является существенной. Значительным является однородность поверхностного состава, что позволит исключить этот фактор, где потенциально могли бы оказаться

различия, из анализа зависимостей каталитической активности от физико-химических параметров образцов.

Фазовый состав образцов катализаторов исследовали методом рентгенофазового анализа. На рис. 6 представлены дифрактограммы образцов катализаторов. Для образцов 5Cr/SiO₂_CTMABr и 5Cr/SiO₂_hexane наблюдаются рефлексы, соответствующие кристаллической фазе α -Cr₂O₃, это связано с тем, что в первом случае речь идет о силикагеле, имеющем более мелкие поры, в том числе микропоры, – по-видимому, это может оказывать определенное влияние на кристаллизацию оксида хрома в порах. Отсутствие рефлексов фазы α -Cr₂O₃ для двух других образцов может указывать на высокую дисперсность частиц хрома на носителе SiO₂, т.е. речь идет об аморфном состоянии частиц оксида хрома на поверхности.

Валентное состояние хрома в образцах катализаторов исследовали с помощью спектроскопии диффузного отражения в УФ- и видимой области (рис. 7).

Спектры всех четырех исследованных образцов имеют четыре полосы поглощения при 270, 355,

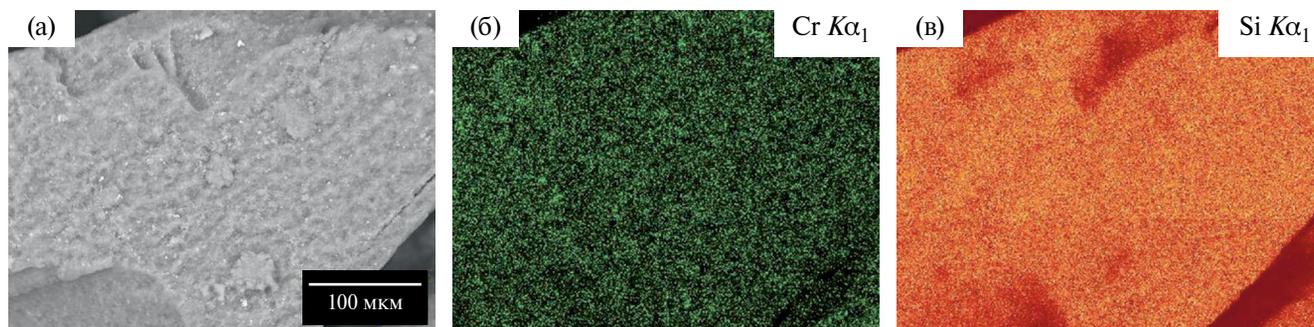


Рис. 2. Электронная микрофотография (а), карты по элементам для образца 5Cr/SiO₂-CTMABr (б, в).

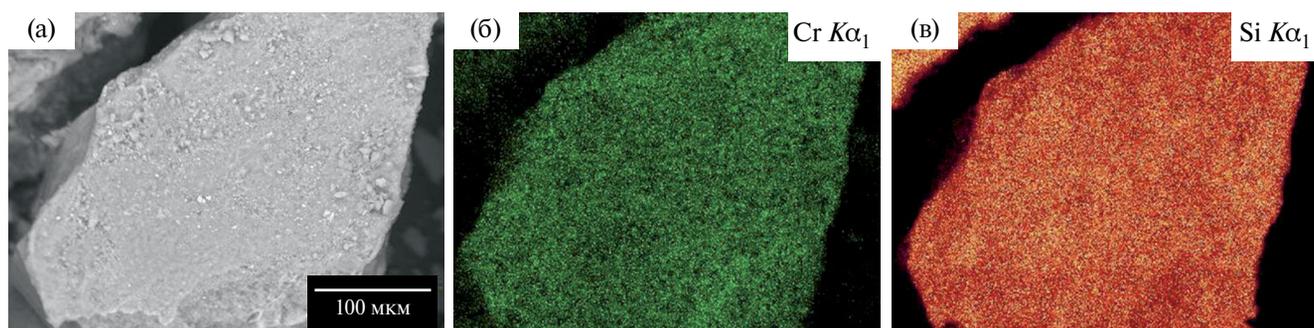


Рис. 3. Электронная микрофотография (а), карты по элементам для образца 5Cr/SiO₂-hexane (б, в).

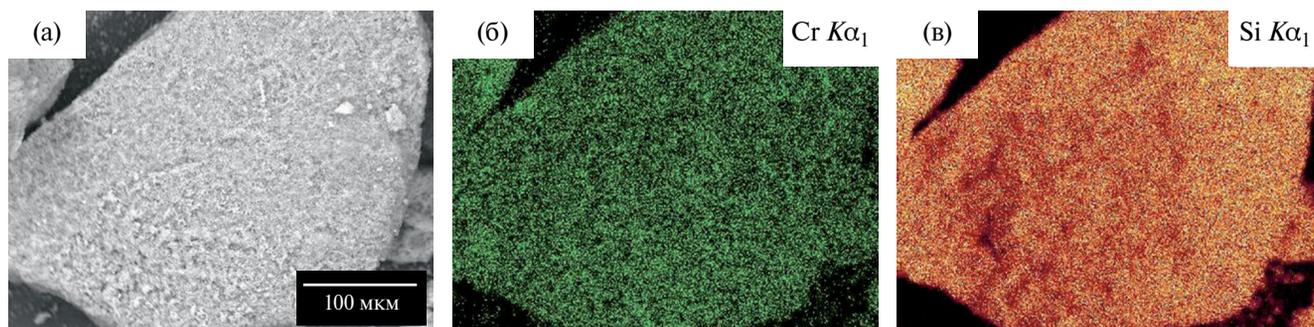


Рис. 4. Электронная микрофотография (а), карты по элементам для образца 5Cr/SiO₂-cyclohexane (б, в).

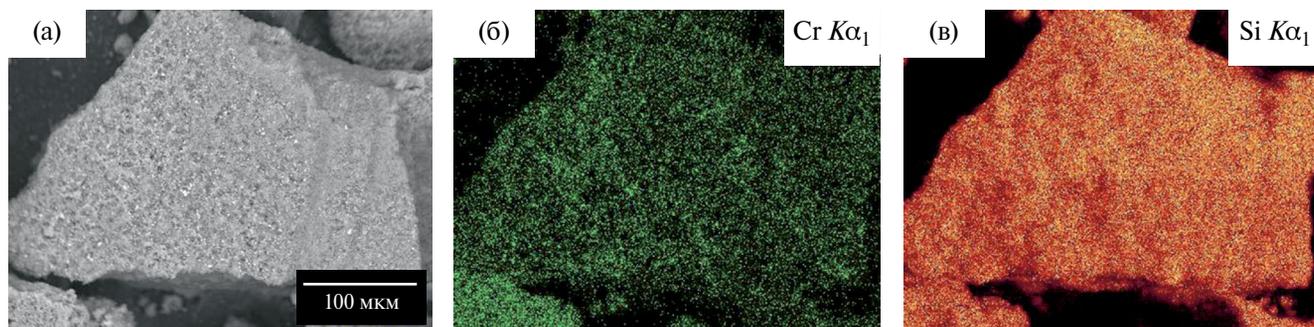


Рис. 5. Электронная микрофотография (а), карты по элементам для образца 5Cr/SiO₂-toluene (б, в).

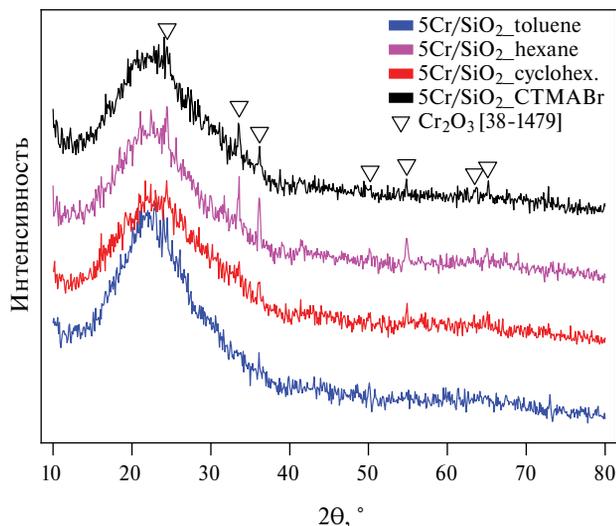


Рис. 6. Диффрактограммы свежеприготовленных образцов катализаторов.

460 и 600 нм. Полосы при 270 и 355 нм соответствуют переносу заряда $O^{2-} \rightarrow Cr^{6+}$ для ионов хрома в тетраэдрической координации, а полоса при 460 нм характерна для Cr^{3+} в оксидных кластерах, полоса около 600 нм $\alpha-Cr_2O_3$ [28–30]. Последняя фаза по существующим данным не активна в реакции дегидрирования пропана в присутствии CO_2 [31]. Данные УФ-вид-спектроскопии свидетельствуют о сосуществовании в образцах как Cr^{6+} , так и Cr^{3+} с преимущественным содержанием Cr^{6+} .

Несмотря на незначительность определения содержания хрома на поверхности в различных степенях окисления, на качественном уровне можно сделать вывод о том, что по количеству шестивалентного хрома оксидные образцы образуют следующий ряд по убыванию: $5Cr/SiO_2_{toluene} > 5Cr/SiO_2_{CTMABr} > 5Cr/SiO_2_{hexane} > 5Cr/SiO_2_{cyclohexane}$. По содержанию трехвалентного оксида хрома образцы показывают такую же качественную зависимость, однако можно заметить, что по соотношению спектральных вкладов трех- и шестивалентного оксида спектр образца $5Cr/SiO_2_{hexane}$ имеет наибольший вклад от трехвалентного оксида (по соотношению интенсивностей полос поглощения).

Каталитические испытания

Синтезированные катализаторы исследовали в реакции дегидрирования пропана в присутствии CO_2 . На рис. 8 представлены зависимости конверсии пропана (а) и селективности по пропилену (б) от температуры.

Для всех образцов с увеличением температуры наблюдается увеличение конверсии пропана

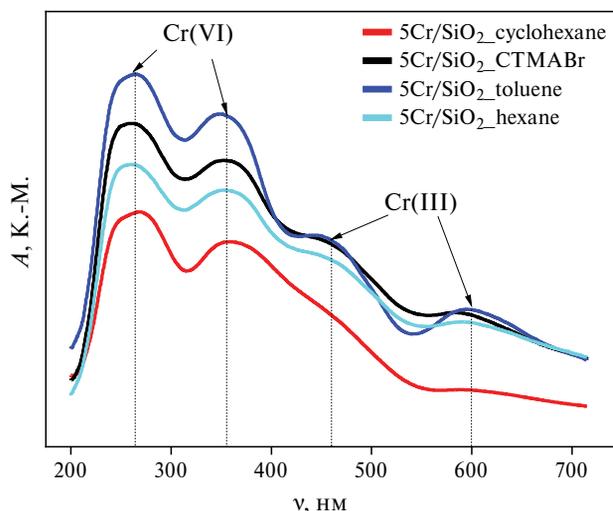


Рис. 7. УФ-ВИД-спектры диффузного отражения для образцов катализаторов.

и некоторое снижение селективности по пропилену. Следует отметить, что катализатор $5Cr/SiO_2_{hexane}$ с наибольшим спектральным вкладом трехвалентного оксида хрома относительно шестивалентного демонстрирует максимальные значения селективности по пропилену и конверсии пропана во всем исследованном температурном интервале. Среди остальных образцов, наименьшую конверсию пропана и селективность по пропилену показал образец $5Cr/SiO_2_{toluene}$. Можно предположить, что причины такого поведения кроются в синтезе: толуол при прокаливании образца мог в большей степени вступить во взаимодействие с активными центрами хрома (подобно процессу коксообразования), и, возможно, именно поэтому для этого образца наблюдается настолько меньший спектральный вклад от трехвалентного хрома по сравнению с шестивалентным (в случае закоксовывания или, например, образования карбидов хрома спектральный вклад от трехвалентного оксида должен уменьшаться). Однако это всего лишь предположение, и доказательство или опровержение данной гипотезы требует дальнейшего исследования.

Синтезирована и исследована серия хромосидных катализаторов нанесенных на SiO_2 с содержанием хрома 5 мас. %. Силикагели-носители синтезировали по методике с использованием бромида цетилтриметиламмония в качестве темплата и углеводов, способных к солюбилизации в мицеллах СТМАВr, а именно гексана, циклогексана и толуола в качестве “расширителей”.

Полученная серия носителей и катализаторов охарактеризована рядом физико-химических методов анализа. Результаты СЭМ позволяют установить равномерное распределение хрома на

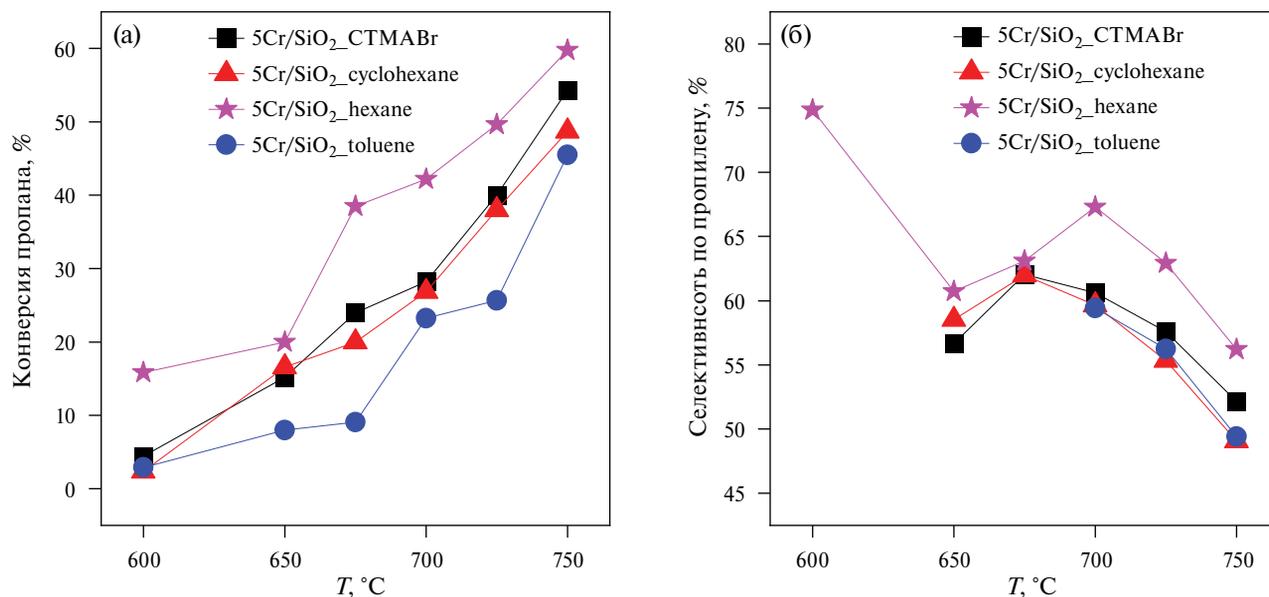


Рис. 8. Зависимости: а – конверсии пропана (X) и б – селективности по пропилену (S) от температуры для синтезированных катализаторов.

поверхности носителя. Из данных УФ-ВИД-спектров можно сделать вывод о сосуществовании в образцах Cr^{6+} и Cr^{3+} .

Установлено, что наиболее высокой каталитической активностью в реакции дегидрирования пропана в присутствии CO_2 обладает образец на поверхности которого сосуществуют Cr(III) и Cr(VI) – 5Cr/SiO_2 _hexane, при температуре 750°C конверсия пропилена составила 59.8%, селективность по пропилену 56.2%.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-23-00321, <https://rscf.ru/project/23-23-00321/>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Rafiee A., Khalilpour R.K., Milani D., Panahi M. // J. Environ. Chem. Eng. 2018. V. 6. P. 5771.
- Rigamonti M.G., Shah M., Gambu T.G. et al. // ACS Catal. 2022. V. 12. P. 9339.
- Kim K.O., Evdokimenko N.D., Pribytkov P.V. et al. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2021. V. 95. P. 2422.
- Medvedev A., Kustov A.L., Beldova D.A. et al. // Energies. 2023. V. 16. P. 4335.
- Medvedev A., Kustov A.L., Beldova D.A. et al. // Int. J. Mol. Sci. 2023. V. 24. P. 1279.
- Mishanin I.I., Bogdan T.V., Koklin A.E., Bogdan V.I. // Chem. Eng. J. Elsevier B.V. 2022. V. 446. P. 137184.
- Mishanin I.I., Bogdan V.I. // Mendeleev Commun. 2020. V. 30. P. 359.
- Vertepov E., Fedorova A.A., Batkin A.M. et al. // Catalysts. 2023. V. 13. P. 1231.
- Bugrova T.A., Mamontov G.V. // Kinet. Catal. 2018. V. 59. P. 143.
- Golubina E.V., Kaplin I.Y., Uzhuev I.K. et al. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2023. V. 97. P. 1860.
- Phung T.K., Pham T.L.M., Vu K.B., Busca G. // J. Environ. Chem. Eng. 2021. V. 9. P. 105673.
- Wang Z.Y., He Z.H., Li L.Y., et al. // Rare Met. Non-ferrous Metals Society of China. 2022. V. 41. P. 2129.
- Oliveira J.F.S., Volanti D.P., Bueno J.M.C., Ferreira A.P. // Appl. Catal. A Gen. 2018. V. 558. P. 55.
- Botavina M.A., Agafonov Y.A., Gaidai N.A. et al. // Catal. Sci. Technol. Royal Society of Chemistry. 2016. V. 6. P. 840.
- Mashkin M., Tedeeva M., Fedorova A. et al. // Micropor. Mesopor. Mater. Elsevier Inc., 2022. V. 338, № May. P. 111967.
- Igonina M., Tedeeva M., Kalmykov K. et al. // Catalysts. 2023. V. 13. № 5. P. 906.
- Tedeeva M.A., Kustov A.L., Pribytkov P.V. et al. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2021. V. 95. P. 55.
- Takehira K., Ohishi Y., Shishido T. et al. // J. Catal. 2004. V. 224. P. 404.
- Tedeeva M.A., Kustov A.L., Pribytkov P.V. et al. // Fuel. 2022. V. 313. P. 122698.
- Wu J.-L., Chen M., Liu Y.-M. et al. // Catalysis Communications. 2013. V. 30. P. 61.
- Atanga M.A., Rezaei F., Jawad A. et al. // Appl. Catal. B Environ. Elsevier, 2018. V. 220. P. 429.

22. *Santhosh K.M., Hammer N., Rønning M. et al.* // J. Catal. Elsevier Inc., 2009. V. 261. P. 116.
23. *Tedeeva M.A., Kustov A.L., Pribytkov P.V. et al.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2018. V. 92. P. 2403.
24. *Chernyak S.A., Kustov A.L., Stolbov D.N. et al.* // Appl. Surf. Sci. 2022. V. 578. P. 152099.
25. *Fujimoto K., Watanabe K., Ishikawa S. et al.* // Colloids and Surfaces A. 2021. V. 609. P. 125647.
26. *Irfan M., Usman M., Mansha A. et al.* // Sci. World J. 2014. V. 2014. P. 1.
27. *Gates-Rector S., Blanton T.* // Powder Diffr. 2019. V. 34. P. 352.
28. *Michorczyk P., Ogonowski J., Zeńczak K.* // J. Mol. Catal. A Chem. 2011. V. 349. P. 1.
29. *Cheng Y., Zhou L., Xu J. et al.* // Micropor. Mesopor. Mater. 2016. V. 234. P. 370.
30. *Michorczyk P., Ogonowski J., Kuśtrowski P., Chmielarz L.* // Appl. Catal. A Gen. 2008. V. 349. P. 62.
31. *Botavina M.A., Martra G., Agafonov Y.A. et al.* // Appl. Catal. A: Gen. 2008. V. 347. P. 126.